

ТРАНСПОРТ ПРОТОНОВ В ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНЫХ КИСЛОТАХ*Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А., Бирюкова А.А.*Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Полисурьмяная кислота (ПСК) рассматривается многими исследователями как перспективный компонент мембран топливных элементов. Отличительной особенностью этой гетерополикислоты является её кристалличность, высокая симметричность элементарной ячейки, в которой SbO_3^- - октаэдры соединены вершинами, а в гексагональных полостях расположены протоны и молекулы воды. Повысить транспортные свойства ПСК можно путём замещения части сурьмяных октаэдров на гетероплианион, обладающий меньшей протоноакцепторной способностью по сравнению с ионами SbO_3^- .

В связи с этой целью работы являлось исследование транспортных свойств ванадиевосурьмяной кислоты (ВСК).

В качестве объекта исследования был выбран образец ВСК состава $[(\text{H}_3\text{O})\text{H}]\text{Sb}_{1,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (размер частиц – 0,15 мкм). Согласно данным РФА, образец однофазный, имеет структуру типа пирохлора. Количество ионов ванадия в твёрдой фазе было определено с помощью XRF - спектроскопии.

Измерения протонной проводимости провели в диапазоне частот 100 Гц – 2 МГц при температуре 20 °С и влажности 60% на импедансметре Elins Z – 1500J. Использовали специально изготовленную ячейку в виде плоского конденсатора с графитовыми электродами, между которыми запрессовывали образец (материал электрода – графит, диаметр электрода – 2,82 мм).

Ионный обмен H^+/Na^+ провели по известной методике: навеску ВСК массой $1,00 \pm 0,05$ г помещали в 100 см³ дистиллированной воды, к которой одинаковыми порциями (0,5 мл) при перемешивании приливали раствор NaOH (0,5 моль/л). Измерения pH суспензии осуществляли с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-311.

На годографе импеданса можно выделить высокочастотный полукруг, отвечающий релаксационным процессам в образце, и низкочастотный луч, описывающий процессы на электродах. По отсечке на ось активных сопротивлений была найдена величина проводимости, которая составила $4,0 \cdot 10^{-4}$ См/м, что отвечает большей подвижности протонов в образце ВСК по сравнению с ПСК ($1,4 \cdot 10^{-4}$ См/м).

Для описания транспортных явлений, протекающих при контакте образца с раствором NaOH, воспользовались соотношением, предложенным Бойдом с соавторами для диффузии в гомогенном зерне. Полученные данные удовлетворительно описываются моделью Бойда для внутризеренной диффузии, коэффициент диффузии ионного обмена H^+/Na^+ в ВСК составляет $1,4 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Таким образом, введение ионов ванадия улучшает транспортные свойства ПСК. В докладе обсуждаются вероятные способы размещения ионов ванадия в структуре типа пирохлора.